日本水產學會誌

第十七巻 第五號

Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries

Vol. 17, No. 4, 1951

目　次

CONTENTS

昭和二十六年

日本水產學會

The Japanese Society of Scientific Fisheries

TOKYO

魚粉食用化に關する研究

東　秀雄・新田忠雄・長倉克雄・梅本　滋
（東海区水産研究所・内海区水産研究所・東北海区水産研究所）

Studies on the utilization of fish meal for food.

H. HIGASHI; T. NITTA; K. NAGAKURA; S. UMEMOTO
(Tokai Regional Fisheries Research Laboratory;I nlandsea Regional Fisheries Research Laboratory; Tohoku Regional Fisheries Research Laboratory)

A. We studied the preparation of edible fish paste from fish meal by means of mould (Aspergillus oryzae).

Our process is as follows.

1. Fish meal was softened and swelled by boiling with ca. 1% NH_4OH solution. By this treatment the rough and sand-like touch of fish meal is removed. (Tab. 1, 2)
2. Starch is added to the softened, swelled fish meal and mouled using Aspergillus oryzae. Moulded fish meal is mixed with NaCl and water. And then mixture is fermented for 10–20 days at 30–35°C.

Softening and swelling process of fish meal was effective to accelerate the enzymic digestion of fish meal during the moulding process.

B. We studied also on the changes of fish meal caused by moulding process. Results obtained are as follows.

1. Decrease of crude protein was slight. (Vab. 4, 7.)
2. Monoamino-N was decreased and cystine was decreased extremely. (Tab. 7, 8.)
3. Decrease of crude fat was very much but that of unsaponifiable matter was not remarkable. (Tab 4, 5, 6, 10.)
4. The production of ergosterol in moulded fish meal was observed. (Tab. 11, Fig. 1.-8.)

魚粉の栄養価値が高いことは周知であるが，その食用化は種々の困難から今迄大規模には進展しなかつたその主な理由は魚粉食品の食味が思わしくないことである。魚粉食品の食味不良の原因には（１）魚粉中に不快の臭味を有する油が存在すること，（２）魚粉自体に旨味が少いこと，（３）食べたときに砂状触感があること等があげられる。これ等の解決策として従来から魚粉の脱臭，脱脂の研究が行われたが，著者等はアンモニヤ処理による脱臭魚粉の製造に成功した[1]。しかし更に（２），（３）の短所を改善して食用化を図るためアンモニヤ水を用いて軟化膨潤させた魚粉を麹付けし，醱酵させて旨味のある味噌様食品（魚粉ペースト）を試作し工業化の途を拓いた。本報に就てはこの魚粉醱酵食品製造工程中の魚粉の軟化，膨潤処理及び麹付けの操作による魚粉の受ける変化について試験した結果を報告する。

東海区水産研究所　業績第53号
東北海区水産研究所業績第８号　昭和26年９月15日受理（印刷費負担）

實 験 の 部

著者等の考案した魚粉醱酵食品の製造法[2]の大要は次の如くである。原料魚粉を破砕し，80メッシュの篩を通し，アンモニヤ水で煮熟して軟化膨潤したものに澱粉質（砕麦・砕米・芋粉・澱粉）を混じ30分～1時間蒸煮した後 3～5 日間麹付けする。これに食塩及び水を適量* 加えて 10～20 日間 30～35°C に保つて熟成させて製了する。

この製造工程中アンモニヤ水煮熟による魚粉の軟化膨潤及び麹付けの操作中の成分変化について実験を行つた。

（I） アンモニヤ水煮熟による魚粉の軟化膨潤

（a） 魚粉をアンモニヤ水で煮熟すれば魚粉は軟化膨潤する。この処理を行つた魚粉を使用して製造した醱酵食品は食べた時一般の魚粉食品で経験される砂状触感がない。魚粉をアンモニヤ水で煮熟したときの軟化の状態をその水分の変化によつて検査した。即ち 1 g の魚粉に 10 cc の水，アンモニヤ水或は Na_2CO_3 水溶液を加え 5 ～ 40 分間加熱煮熟し，冷却後濾過しその膨潤魚粉の水分を測定した。その結果は第1表の如くで，1％アンモニヤ水を用いて 10～20 分の煮熟で軟化膨潤すると考えられる。

Tab. 1. Moisture content of softened, swelled fisn meal by boiling with alkaline solution.

Type of alkaline solution \ Time of boiling (min.)		5	10	20	40
Control (H_2O)		69.7	71.5	71.3	69.7
0.5 %	NH_4OH	81.8	85.6	86.3	86.5
1.0 %	〃	82.8	87.3	89.3	89.7
2.0 %	〃	86.2	89.4	89.9	90.4
5.0 %	〃	88.6	90.9	91.6	91.0
10.0 %	〃	90.2	91.5	91.3	91.7
1.0 %	Na_2CO_3	81.9	84.3	87.2	88.5
5.0 %		85.1	87.5	89.0	89.0

（b） アンモニヤ水煮熟による魚粉の歩留り

魚粉をアンモニヤ水で煮熟し，余分の液を除去すれば魚粉から可溶成分が一部溶出するので，このアンモニヤ水煮熟処理による魚粉の歩留りについて次の実験を行つた。魚粉 1 g を試験管にとり，これにアンモニヤ水 10 cc を加え，90～95°C の水溶中に一定時間加温した後，試験管の内容物を予め秤量した乾燥濾紙上に移し更に 10 cc のアンモニヤ水を用いて内容物全部を濾紙上に移して液を濾過し去り，濾紙上に残留した魚粉の無水物を秤量し，原料魚粉無水物に対する歩留りとした。得られた結果を第2表に示す。この結果その歩留りは大体8割程度である。

Tab. 2. Yields of softened, swelled fish meal by boiling with alkaline solution.

Type of alkaline soluion \ Time of boiling (min)		10	20
0. 5 %	NH_4OH	81.8	80.8
1. 0 %	〃	80.2	80.0
2. 0 %	〃	81.3	80.0

* 製品中の含量が水分 40～45％；食塩 12～15％ になるように水及び食塩を加える。

（c） 魚粉の軟化膨潤と酵素作用

魚粉の軟化膨潤処理が麹による分野に及ぼす影響について次の実験を行つた。魚粉 1gに1%アンモニヤ水 10ccを加えて 10 分間煮熟して軟化膨潤処理した後水洗してアンモニヤ水を除いたものに麹 1g を加え，これに水を添加して 7gとし，恒温器中で 3～5 日分解を行つた。対照のために原料魚粉を使用した場合の分解も行い，又参考のため麹の代りにマグロ幽門垂の自家消化液 1cc を加えて同様実験を行つた。分解程度は水にて浸出し得た可溶性窒素を定量し全窒素に対する可溶性窒素の % で示した。結果は第3表に示す如くで軟化膨潤処理は酵素による分解作用を促進すると考えられる。

Tab. 3. Enzymic digestion of softened, swelled fish meal and ordinery fish meal by Koji and pyloric caeca (tuna).

Type of enzyme and time of digestion (days) / Treatment	Koji *Aspergillus oryzae* Added 1 g			Autolysate of pyloric caeca (tuna) Added 1 cc		
	0	3	5	0	3	5
Control (1 g of orginal fish meal)	5.25 %	17.5 %	18.2 %	11.8 %	26.6 %	29.2 %
Softened, swelled fish meal preparated from 1 g of fish meal	2.84	21.3	23.4	7.92	31.6	33.6

Figures are expressed as % of water soluble nitrogen to total nitrogen of fish meal and "Koji" or pyloric caeca autolysate mixture.

（II） 麹付による魚粉の変化

魚粉（イワシ又はアブラカレイの多脂魚粉を使用）に澱粉質を魚粉の半量～等量混じ水分が 30～40 %になるように水を添加充分に混和し，煮熟後胞子を混じて 30～40°C に保つて製麹を行つた。使用菌種はコウヂカビ *Aspergillus oryzae* である。

（a） 一般成分の変化

アブラガレイ魚粉を用い，製麹混和原料を約 20g づつシャーレにて製麹し一定時間毎にその成分を定量して得た結果を第4表に示す。窒素の減少は左程大でないが，澱粉，粗脂肪の減少は著しい。不鹸

Tab. 4. Changes of ingredients of fish meal (plaice) by moulding.

Days moulded	Total weight	Moisture	Nitrogen	Starch *	Crude fat	Unsaponifiable matter	Unsaponifiable matter cotent in crude fat	Notes
	g	g	g	g	g	g	%	
0	100	35.2	4.31	21.6	4.82	0.197	4.10	
2	83.0	29.3	4.32	8.8	2.40	0.175	7.29	Mycelia growing stage
5	71.7	21.4	4.29	8.3	1.02	——	——	Spore growing stage
8	66.2	19.9	4.05	6.3	1.01	0.200	19.8	

Figures are based on 100 g. of starting material and are expressed as g. of each ingredient.
* Contains also reducing sugar as starch.

化物量は麹付けにより著しい変化は認められなかつた。麹付けによる粗脂肪量の減少については更にイワシ魚粉及びホツケ魚粉＊（ホツケを自家消化した時に得られる不溶残渣）を原料として上と同様に試験した。その結果を取纏め第5表，第6表に示す。粗脂肪量の減少は麹黴の胞子が形成される前後で著しいように見受けられる。

Tab. 5 Change of crude fat content of fish meal (sardine) by moulding.

Days moulded	Total weight	Dry matter	Crude fat	Decreased % of crude fat	Notes
0	100. g	60.1 g	9.36 g	——	
2	96.8	57.2	8.76	6.4 %	Mycelia growing stage
3.5	90.6	48.8	6.63	29.2	
5	84.5	40.8	3.38	63.9	Spore growing stage
8	78.1	36.0	1.89	79.8	

Figures are based on 100 g. of starting material and are expressed as g. of each ingredient.

Tab. 6. Change of crude fat content of "Hokke" meal (Pleurogrammus azonus) by moulding.

Days moulded	Total weight	Dry matter	Crude fat	Decreased % of crude fat	Notes
0	100 g	59.6	4.84	——	
1.7	82.5	48.2	3.24	33.1	Mycelia growing stage
4.3	78.3	44.2	2.24	53.7	Spore growing stage
6.3	78.0	39.5	1.59	67.2	

Figures are based on 100 g. of starting material and are expressed as g. of each ingredient.

（b） 窒素化合物の変化

イワシ魚粉に砕麦粉を混じたものを製麹し van Slyke 法により定量して得られた窒素の分布を第7表に示す。モノアミの態窒素，シスチン態窒素の減少が認められる。

倚シスチン量の変化について次の実験を行つた。シスチン

Tab. 7. Nitrogen distribution of moulded fish meal (sardine).

	Control (Starting material)	Moulded fish meal (Mycelia growing stage)	Moulded fish meal (Spore growing stage)
Total – N	100	91.9	87.9
Amid – N	7.9	6.1	8.7
Humin – N	2.8	7.2	9.6
Monoamius fraction – N	66.2	55.6	46.8
Monoamino – N	53.2	44.8	—
Diamino fraction – N	24.7	24.0	20.2
Diamino – N	12.5	12.3	9.5
Arginine – N	11.9	12.1	8.5
Histidine – N	1.0	1.4	6.5
Lysine – N	9.2	8.8	5.2
Cystine – N	2.6	1.7	trace

＊ ライオン油脂株式会社函館工場にて製造したもの

を溶かした水で小麦粉を練り，これで「蒸しパン」様のものをつくり，これを細砕した後約 30 g づつシャーレにて製麹を行つたものについて奥田氏沃素法[3] によりシスチンを定量して得た結果を第 8 表に示す。シスチンは製麹により減少することが認められる。

Tab. 8. Change of cystine content during moulding process.

Treatment	Days moulded	Total weiglit	Dry matter	Cystine	Notes
		g	g	mg	
Control (Not moulded)	0	100	58.4	37.8	
	2	99.5	59.5	34.1	
	5	98.7	58.5	—	
	8	97.0	60.0	28.1	
Moulded	0	100	60.3	39.4	
	2	79.9	47.1	17.0	Mycelia growing stage
	5	64.7	38.2	10.8	Spore growing stag
	8	51.0	31.3	10.7	

Figures are based on 100 g. of starting material.

(c) 脂 質 の 変 化

製麹による粗脂肪量の減少は前記の如くであるがそのエーテル抽出物について特数を測定し製麹による脂質の質的変化を調べた。イワシ魚粉＊を製麹した場合の結果を第 9 表に示す。又イワシ魚粉＊＊を製麹すると同時にこれと併行してこのときの原料魚粉を予めエーテルにて脱脂したものを同様に製麹して得た結果を第 10 表に示す。製麹により鹼化価の低下不鹼化物含量の増加が認められる。

Tab. 9. Characteristics of fats of fish meal and moulded fish meal (sardine).

	Original fish meal	Moulded fish meal (Mycelia growing stage)	Moulded fish meal (Spore growing stage)
Days moulded	0	3	5
Refractive index	1.4662	1.4661	1.4641
Acid volue	111	109	96.0
Sapanification value	193	187	145
Iodine value	96.0	95.6	103
Unsaponifiable matter (%)	4.52	8.34	14.8

* 製造後 約 10ヶ月 経過している
** 製造後 約 2 年 経過している

Tab. 10. Changes of fats of fish meal (sardine) by moulding process.
Time of moulding is five days (spore growing stage).
i) Changes of crude fat and unsaponifiable matter content.

Type of meal	Treatment	Total weight	Dry matter	Crude fat	Unsaponifiable matter
Sardine meal	Before moulding	100 g	64.5 g	2.10 g	0.231 g
	After moulding	60.5	51.0	1.10	0.172
Deoiled sardine meal	Before moulding	100	63.9	0.42	—
	After moulding	65.1	51.8	0.39	0.056

Figures are based on 100 g. of starting material

ii) Changes of characteristics of fats.

	Original fish meal	Moulded fish meal *	Moulded fish meal after deoiling **
Refractive index	1.4690	1.4630	1.4671
Acid value	124	111	95.2
Saponification value	166	149	150
Iodine value	102	85.5	105
Unsaponifiable mattr (%)	110	15.6	14.4
Neutralization value of fatty acid	201	195	194

* Moulded using original meal.
** Original fish meal was previously extracted with ether and then moulded.

尚不鹼化物の製麹による質的変化について次の実験を行つた。魚粉及び製麹魚粉のエーテル抽出物を鹼化して不鹼化物を得，これについて吸光係数を測定して吸光係数曲線を得た。吸光係数は試料をイソプロパノールに溶かし，ベツクマン石英分光々度計を使用して波長 230 ～ 350 mμ について 2 ～ 5 mμ 間隔に測定し $E\,{}^{\%}_{cm}$ の価を得た。イワシ魚粉について得た結果を第1図に，アブラガレイ魚粉について得た結果を第2図に示す。又エルゴステロールについて得た吸光係数曲線を第3図に示す。第1図及び第2図に於て，原料魚粉と製麹魚粉の夫々の曲線の間にはその相違を明かにし得ないが，第1図に示す予め脱脂した後に製麹して得られたイワシ製麹魚粉よりの不鹼化物の曲線は第3図に示すエルゴステロールの曲線によく類似している点が認められる。

次にこれ等の不鹼化物を Liquid chromatography により5ケの部分に分ち，各部分について吸光係数曲線を得た。即ち不鹼化物 0.2～0.5 g を石油エーテルに溶かし，これを内径約 9 mm のガラス管に塡めた高さ約 40 cm のアルミナ層（アルミナ 8～10 g を使用）を通してアルミナに不鹼化物を吸着させ，この際吸着されずにアルミナ層を通過して流下したものを Fraction No. 1 とする。次に溶出剤として石油エーテル・エーテル混液を用い，エーテルの濃度を最初 20 % とし，次に順次 60 %，100 % と高めながら毎回 80～100 cc の溶出剤を使用して吸着層を流下させ，溶出されて滴下したものを夫々 No. 2, No. 3, No. 4 の各 Fraction として得た。最後にアルミナ管より取出しメタノール・エーテル

Fig. 1. Extinction coefficient curves of unsaponifiable matter of sardine meal.
1. Unsaponifiable matter of orginal meal.
2. Unsaponifiable matter of moulded meal
3. Unsaponifiable matter of moulded meal… original meal was previously extracted with ether and then moulded

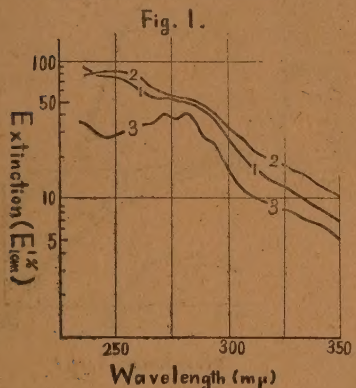


Fig. 2. Extinction coefficient curves of unsaponifiable matter of plaice meal.
1. Unsaponifiable matter of original meal
2. Unsaponifiable matter of moulded meal (mycelis growing stage).
3. Unsaponifiable matter of moulded meal (spore growing stage).

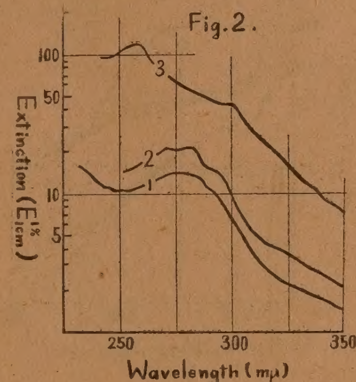


Fig. 3. Extinction coefficient curve of ergosterol.

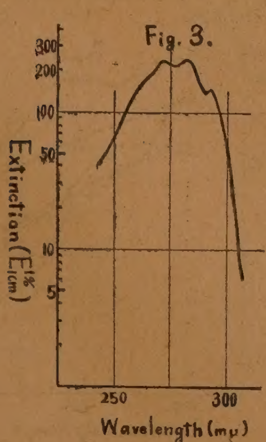


Fig. 4. Extinction coefficient curves of unsaponifiable matter of original sardine meal (see also Fig. 1.).
Figures in the curves express the fraction No.

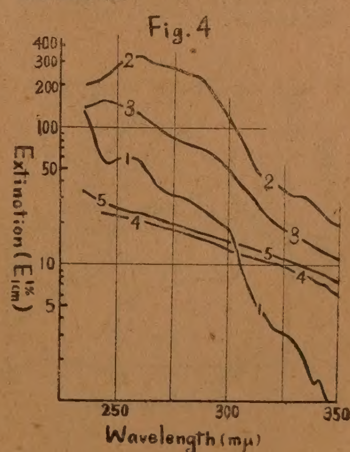


Fig 5. Extinction coefficient curves of unsaponifiable matter of moulded sardine meal (see also Fig 1).
Figures in the curves express the fraction No.

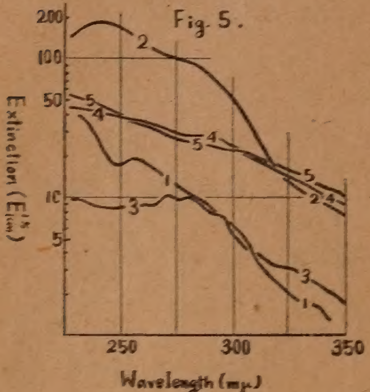


Fig. 6. Extinction coefficient curves of unsaponifiable matter of original plaice meal (see also Fig. 2).
Figures in the curves express the fraction No

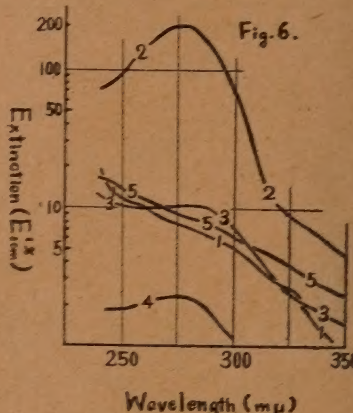


Fig. 7. Extinction coefficient curves of unsaponifiable matter of moulded plaice meal (mycelia growing stage see also Fig. 2.).
Figures in the curves express the fraction No.

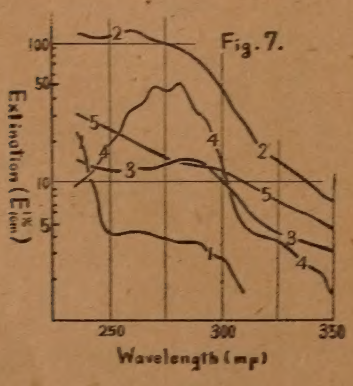
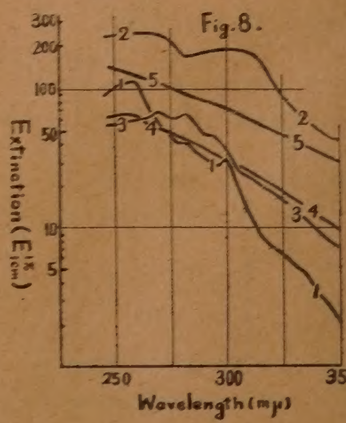


Fig. 8. Extinction coefficient curves of unsaponifiable matter of moulded plaice meal (spore growing stage) (see also Fig. 2.)
Figures in the curves express the fraction No



等混液にして温浸して Fraction No. 5 を得た。この場合の Liquid chromatography による各部分の収量を第 11 表に示す。

イワシ魚粉及びその製麹魚粉の不鹸化物の各部分について得た吸光係数曲線を第4図及び第5図に示す又カレイ魚粉及びその製麹魚粉の不鹸化物の各部分について得た吸光係数曲線を第6図，第7図，第8図に夫々示す。製麹魚粉から得られた第5図のFraction No. 3；第7図の Fraction No. 4；第8図の Fraction No. 3 の夫々の吸光係数曲線は第3図に示すエルゴステロールについて得られた吸光係数曲線と類似の点が認められ，製麹魚粉中にエルゴステロールの存在が考えられる。一方原料魚粉の不鹸化物の各部分について得た第4図及び第6図に示す吸光係数曲線ではエルゴステロールに類似の曲線は認められなかつた。

Tab. 11. Yields on fractionation of unsaponifiable matter by liquid chromatography.

Unsaponifiable matter of original sardine meal (see also Fig. 4.).
Sample 0.519 g.
Aluminium oxide 10 g.

Fraction No.	Weight	Percentage
1	0.0447 g	8.6
2	0.0138	2.7
3	0.1309	25.2
4	0.1589	30.6
5	0.0677	13.0
	0.4160	80.1

Unsaponifiable matter of moulded sardine meal (spore growing stage) (see also Fig. 5.).
Sample 0.428 g.
Aluminium oxide 8 g.

Fraction No.	Weight	Percentage
1	0.0291 g	6.0
2	0.1192	24.8
3	0.1632	33.9
4	0.0435	9.0
5	0.0194	4.0
	0.3744	77.7

Unsaponifialbe matter of original plaice meal(see also Fig. 6.).
Sample 0.213 g.
Aluminium oxide 10 g.

Fraction No.	Weight	Percentege
1	0.0074 g	3.5
2	0.0064	3.0
3	0.0154	7.2
4	0.0524	24.6
5	0.0282	13.2
	0.1098	51.5

Unsaponifiable matter of moulded plaice mel (mycelis growing stage) (see also Fig. 7.).
Sample 0.132 g.
Aluminium oxide 10 g.

Fraction No.	Weight	Percentage
1	0.0095 g	7.2
2	0.0040	3.0
3	0.0196	14.8
4	0.0366	27.7
5	0.0212	16.0
	0.909	68.7

Unsaponifiable matter of moulded plaice meal (spore growing stage) (see also Fig. 8.).
Sample 0.530 g.
Aluminium oxide 8 g.

Fraction No.	Weight	Percentage
1	0.2930 g	55.3
2	0.0240	4.5
3	0.0850	16.0
4	0.0177	3.3
5	0.0170	3.2
	0.4367	82.3

Notes.

Extinction coefficients were determined with Beckman's Quartz Spectrophotometer using isopropanol as solvent. Extinction coefficient curves were expressed as $E^{1\%}_{1\,cm}$ value.

The procedure of liquid chromatographic adsorption was as follows

We used glass tubes of ca. 9 mm. diameter, tapering sharply at lower end to ca. 3mm. diameter, and provided with a light plug of cotton wool to support the adsorbent. It was filled to a height of 40 cm. with aluminium oxid column (8～10 g.) as adsorbent in the following manner. The lower end was closed by a stopper and the glass tube almost filled with petroleum ether, then aluminium oxide was sprinkled into the tube, the column allowed to sink under gravity, Stopper was removed, receiving flask was fixed to the lower end of the tube.

0.2～0.5 g. of unsaponifiable metter was dissolved in ca. 100 cc. of petroleum ether and adsorbed to aluminium oxide passing the solution through the column, then 80 c.c. of petoleum ether was passed through the column. The dropped out solution of unsaponifiable matter from lower end of the tube was received in the flask. (Fraction No. 1). Then unsaponifiable matter was eluted using ca. 80 c.c. of eluant, at first 20%, then 60%, 100% ether in petroleum ether (v/v) were used as eluant. Finally the column was extracted with hot methanol ether mixture. Each eluate was received in each flask.

Fraction No. 1 Not adsorbed to aluminium oxide.
No. 2. Eluted with 20 % ether in petroleum ether.
No. 3. 〃 60 % 〃 〃
No. 4. 〃 100 % 〃 〃
No. 5. Extracted with hot methanol-ether mixture.

摘 要

1. 原料魚粉を稀薄アンモニヤ水と煮熟して軟化膨潤処理を行つた後製麹して更に醗酵熟成させることによつて砂状触感のない旨味を与えた味噌様の魚粉醗酵食品（魚粉ペースト）が得られた。

2. 魚粉を 10 倍量の 0.5～2 % アンモニヤ水で 10～20 分煮熟すれば魚粉は軟化膨潤する。軟化膨潤後なお分離している液を濾過し去れば魚粉中の可溶分は一部溶出するが，1 g の魚粉についてその場合の歩留りは約 8 割であつた。

3. 軟化膨潤した魚粉は麹の作用をうけやすい。

4. 製麹による原料魚粉中の窒素の損失は左程大きくない。モノアミノ態窒素，シスチン態窒素の減少が認められる。

5. 製麹によつて魚粉中の脂質は量的にも，質的にも可成りの変化を受ける。特に粗脂肪量は麹黴の胞子が形成される前後で著しく減少する。

6. 魚粉を製麹すればそのエーテル抽出物中にエルゴスロールの生成が認められる。

終りに臨み醗酵食品の製造に従事せられた鈴木正也氏，松山俊介氏，乾淑子氏及び本実験に使用のため麹黴を分与された「わかもと」製薬株式会社に深謝の意を表する。

文 献

1) 東：特許 154593号（昭和18年）
2) 東；新田：特許 179040号（昭和23年）
3) 鈴木：蛋白化学実験法（実験化学講座） p. 108～109.

ムラサキイガイの放卵放精
第六報 外套膜片のアルカリ処理による放出*

岩 田 清 二
(東海区水産研究所)

Spawning of *Mytilus edulis*
(6) Discharge by Alkali Treatment

Kiyotugu Seizi IWATA

It has been reported that the discharge of sexual products of scallop or abalone were artificially induced by simultaneous increase of temperature and alkalinity. In my experiments it was successful to make discharge the mature sexual products of *Mytilus edulis* by mere bathing its mantle piece in ammoniacal sea water of 0.008 normality (Table 1). In 1—1.5 hours after the mantle was bathed in ammoniacal sea water, it began to discharge the sexual products. However, it was not necessary to immerse the mantle in alkaline sea water until it begins to discharge, but this treatment was enough to induce this reaction for shorter than 1 hour (Fig. 1).

Sea water alkalified by NaOH or by KOH could not make discharge the sexual products from the mantle piece even in 0.02 N solution. M/2 $NaHCO_3$ aqueous solution was also ineffective to induce the discharge. However a pronounced discharge was observed in M/2 NH_4Cl solution, which showed somewhat acidic reaction.

生殖巣が入つているムラサキイガイの外套膜の一部を切り取つて，これに電気刺激を与えたりKCl溶液に浸して刺激したりすると，数十分後に多量の成熟卵が輸卵管の切り口から放出されてくることを第5報[1]で報告した。今回外套膜片アンモニア海水で処理しても同様に放出されることを発見したので，その実験結果をここに報告する。

方 法

外套膜片の作り方，卵の選別の方法，放出卵数や成熟卵数の測定は前回[1]と全く同様に行つた。外套膜片をアンモニア海水やその他の溶液で処理した場合，相当長い時間経過した後でも放卵数が著しく増大し，その上殆んどすべての放出卵が胚胞の消失した成熟卵になつた場合には処理が有効であつたと見做した。

結 果

1. アンモニア海水の濃度

海水に 0.2 N NH_4OH aq を加え種々なアルカリ濃度の海水を作り，その中に外套膜片を浸しておい

* 東海区水産研究所業績 B 第46号（印刷費負担）
昭和26年4月25日 受理

た。0.002 N 以下では放出を起したことはなく，0.004 N では有効な場合も無効な場合もあつた。0.008 N では常に有効であつた（第1表）。0.008 N のアンモニア海水に入れると1時間前後して放出が始まつたが，KCl で刺激した外套膜片に比較するといつも若干遅れて始まつた。この放出は 30 分位で止んでしまつた場合も，数時間に亘り続いた場合もあつた。

Table 1. Rate of mature eggs exuded from the mantle pieces of *Mytilus edulis* during successive 30 minutes in bathing in ammoniacal sea water of various alkalinity or in M/2 KCl solution. Temp. 12.5～14.2°C.

Solution employed	Time after immersion in experimetal solntion (min.)					
	0～30	30～60	60～90	90～120	120～150	150～180
Sea water	7/13	7/14	15/19	21/23	41/48	44/62
2×10^{-3} N NH_4OH sea water	29/33	27/39	33/41	60/67	36/40	32/37
4×10^{-3} N 〃	12/19	27/30	77/80	94/100	47/52	48/56
8×10^{-3} N 〃	15/22	76/81	178/181	390/390	520/528	525/530
M/2 KCl	73/83	202/206	775/782	720/720	1115/1120	630/630

2. アンモニア海水での処理時間

外套膜片から多量の成熟卵を放出させるのには 0.008 N アンモニア海水に浸しておく必要はない。第1図に示した例では 30 分以内アンモニア海水に浸し，その後海水に浸して置いた場合には無効であつたが，45 分以上アンモニア海水で処理した場合には有効で，アンモニア海水に入れておいたものと同じく，処理を始めた時から測つて1時間半後から盛な放出が海水中で始まつた。

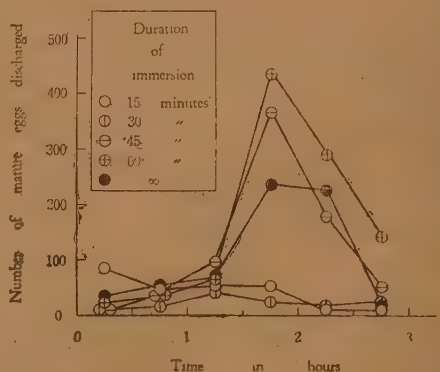


Fig. 1 Duration of immersion in 0.008 N ammoniacal sea water and the time variation of number of eggs exuded from the mantle pieces of *Mytilus edulis* during successive 30 minutes. Temp. 12.5—13.7°C

3. 他の酸・アルカリの作用

上述のように弱塩基のアンモニア海水は放出に対し有効であるが，強塩基の NaOH, KOH は共に無効で 0.02 N にまでアルカリ度を高めても全く放出が見られなかつた（第2, 3 表）。又 $NaHCO_3$ の水溶液もアルカリ性であるが，海水と等調な M/2 でも全く無効であつた。NaOH や KOH 或は又海水中でさえ胚胞のこわれかけ，又はこわれた卵がかなりの割合で放出されるのであるが，M/2 $NaHCO_3$ 中で出されたごく僅かの卵は殆んど全部が胚胞明瞭な卵であつた。

Table 2. Number of mature eggs exuded from the mantle pieces during successive 30 minutes in bathing in NaOH sea water of various alkalinity, M/2 NH_4Cl and 8×10^{-3} N ammoniacal sea water respectively. Temp. 11.4～12.6°C.

Solution employed	Time after immersion in experimental solution (min.)					
	0～30	30～60	60～90	90～120	120～150	150～180
4×10^{-3} N NaOH sea water	8/31	13/24	7/16	4/6	12/12	8/9
8×10^{-3} N 〃	8/20	2/4	6/6	6/8	19/21	17/17
2×10^{-2} N 〃	0/0	3/3	18/26	2/2	13/17	27/27
M/2 NH_4Cl	18/71	89/141	1080/1080	1240/1240	2290/2290	1000/1000
8×10^{-3} N NH_4OH sea water	14/21	18/25	57/61	510/510	500/500	515/515

Table 3. Effect of KOH sea water of various alkalinity, M/2 $NaHCO_3$ and ammoniacal sea water upon the discharge of mature eggs from the mantle pieces. Temp. 11.8～13.2°C.

Solution employed	Time after immersion in experimental solution (min.)					
	0～30	30～60	60～90	90～120	120～150	150～180
4×10^{-3} N KOH sea water	5/15	1/1	0/4	1/3	0/4	2/7
8×10^{-3} N 〃	0/1	3/7	3/3	5/7	0/2	4/8
1.6×10^{-2} N 〃	1/3	0/1	11/15	1/6	3/7	4/7
M/2 $NaHCO_3$	0/1	0/0	0/0	0/1	1/3	0/6
8×10^{-3} N NH_4OH sea water	14/14	9/15	168/169	115/115	109/111	57/57

外套膜片を HCl 酸性海水に入れたのでは全然放出しなかつた。然し M/2 NH_4Cl は酸性反応を示すにも拘らず，この中に外套膜片を浸すと，M/2 KCl 中に浸した場合と同じように先づ外套膜片の一時的な収縮が起り，次いで数十分後から殆んど胚胞のこわれた成熟卵のみが多量に放出されてきた（第3表）。

4. 卵自身をアンモニア処理した場合

外套膜片を切断した時に出てくる卵は胚胞明瞭な未成熟卵のみであるが，この卵自身を色々なアルカリ濃度のアンモニア海水中に放置して見た。結果は第4表に示したが 0.002 N 以下では胚胞崩壊は全然起らず，0.004 N で幾分起り，0.008 N では殆んど全部の卵の胚胞がこわれ成熟した。

Table 4. Action of ammoniacal sea water of various alkalinity upon the immature eggs proper. Temp. 15.4～17.6°C.

Normality of ammoniacal sea water	1×10^{-3}	2×10^{-3}	4×10^{-3}	8×10^{-3}
Percent of maturation	0	1	17	99

考　　察

ホタテガイで木下等[2]は海水の温度を上げ海水の pH も同時に高めると産卵が誘発されるが，温度を上げただけ又は pH を高めただけでは無効であると報告している[註]。アワビでも猪野は海水の温度と pH を高めることによつて産卵を誘発させることが出来た。このように温度と pH との二重処理によつて産卵を起させた例は今迄にも若干知られていたのであるが，今回の著者の実験のようにアンモニア処理だけで放卵を起させた例は始めてであるように思う。

然し卵自身をアルカリで処理すると胚胞がこわれ受精可能になることは和田[3]，山本等[4]によつてアコヤガイ，ホタテガイ，アサリ，ハマグリなどで知られていた。著者も今回ムラサキイガイでアンモニア処理により同様に未成熟卵が成熟することを確めたのであるが，外套膜片をアンモニア海水に浸した場合に多量の成熟卵が放出されて来るということは卵自身の成熟のみによつて起る現象ではなく，小胞壁から卵が遊離して運び出されることと，卵の成熟との両方の現象が起らなければならない。アンモニア海水は小胞壁から卵を遊離させるのにも有効に働くのである。

さて弱塩基の NH_4OH は有効であるのに強塩基の NaOH，KOH は更に高い濃度でも無効であり，又同じく塩基性の $NaHCO_3$ が全然無効であることは海水のアルカリ度を高めることだけが放出の原因でないことを明らかに示している。一般に強酸，強塩基は細胞膜を通り難く，弱酸，弱塩基は通り易いことが知られている。細胞膜透過性の悪い強塩基が放出に対し無効で，透過性のよい弱塩基の NH_4OH が有効なのであるから，成熟卵が放出される為には細胞内がアルカリ性になることが必要なのであろう。弱塩基性の $NaHCO_3$ は加水分解して強塩基の NaOH と弱酸の H_2CO_3 とになり，NaOH は細胞膜を通らず，H_2CO_3 はよく通る為に細胞内は反つて酸性となり放出が起らないのであろう。又酸性の NH_4Cl は弱塩基の NH_4OH と強酸の HCl とに加水分解して細胞内は弱塩基の NH_4OH の透過によりアルカリ性となる為に放出が起ると考えられる。

アンモニア海水と NH_4Cl 溶液とが共に外套膜片からの放出に有効であるので NH_4^+ イオンの特有の作用のように考えられるが，KCl 溶液も極めて有効なので，NH_4^+ の特有作用として考えない方がよいと思われる。只 NH_4Cl による放出の場合には NH_4^+ イオンそのものの細胞内透過によるものとしても理解され，むしろその方が主原因と考えられるが，これに関しては他のイオンとの比較研究をまつて改めて考察したい。又中性の KCl も細胞内のアルカリ化を起すと考えられるが，これについても今後の実験によつて考察したい。

終りに本報文の御校閲を賜つた滝庸博士に厚く感謝の意を表する。

文　　献

1) 岩田清二 (1951) 日水誌, **16**, 15
2) 木下虎一郎・渋谷三五郎・清水二郎 (1943) 日水誌, **11**, 168
3) 和田清治 (1947) 日水誌, **13**, 59
4) 山本護太郎・西岡丑三 (1943) 動雑, **55**, 372
5) 山本護太郎 (1951) 動雑, **60**, 11

註) 然し山本[5]はホタテガイの産卵誘発には温度を急激に上げただけで充分で pH を高めることは必要でないが，海水を酸性にするといくら温度を上げても産卵が起らないと述べている。

防腐剤の作用機構に關する研究（第1報）*
Hexamethylenetetramine と Formaldehyde の殺菌並に靜菌作用に就て

山田金次郎
（東海区水産研究所）

Studies on the Mechanism of Action of Preservatives. I. Antibacterial Action of Hexamethylenetetramine and Formaldehyde

Kinjiro YAMADA

Earlier works on the antibacterial action of preservatives were chiefly concerned with studying the variation in toxicity from one member of a homologous series to the next and there was scarcely anything on the mode of the action.

Accordingly, the writer intend to report in this paper some observations which throw light on the mechanism of antibacterial action of hexamethylenetetramine and formaldehyde.

The results obtained are as follows;

(1). The bactericidal and bacteriostatic actions of hexamethylenetetramine are attributed to the free formaldehyde in its solution (Table 1, 2 and Fig. 3).

(2). The bacteriostatic efficiency of formaldehyde is not markedly increased by increases of hydrogen-ion concentration (Fig. 4).

(3). The inhibitory effect of formaldehyde on the growth of *Escherichia coli* is repressed by cysteine (Fig. 7).

Hexamethylenetetramine は 1860 年に Butcerow に依つて合成され 1890 年 Nicolaier に依り泌尿器管の消毒剤として使用されて来たものであり，之を食品防腐剤として使用することはドイツ及びソ聯に於て公に認められ水産食品にもその使用が許されている。之に反し Formaldehyde は燻製品中に通例 5～100 p.p.m. 含有せられ燻製品の防腐効果は一部 Formaldehyde に依るものと考えられているにも拘らず各国共 Formaldehyde を防腐剤として使用することは固く禁止している。

Hexamethylenetetramine の薬理学的な効果に就ては未だ確定した説がないが Nicolaier は Hexamethylenetetramine の摂取に依り Formaldehyde が分解生成物として出来，その Formaldehyde が菌の生育を阻害するものとしている[1]。Formaldehyde の防腐機構又は静菌機構に関しては見るべき研究がなく唯 Wyss[2] は防腐剤に依る菌の発育阻害作用に関する綜説に於て Formaldehyde が −S−S− 基を活性基とする Disulfide 酵素を不活性にすることを記載しているに過ぎない。

Sulfonamide 剤の静菌機構に関する有名な Woods—Fildes の説が発表せられたのは 1940 年のことであり[3]，且 Formaldehyde は Amino 基，Imino 基，Amide 基，OH 基，SH 基 等に結合し又還元剤として時には酸化剤として作用する Active agent である為[4] その防腐機構又は静菌機構の解析が困

* 東海区水産研究所業績 B 第 43 号（印刷費負担）
（昭和 26 年 3 月 10 日受理）

難である故であろう。著者は防腐剤の作用機構に関する研究を行うに当り先づ Hexamethylenetetramine と Formaldehyde の殺菌並に静菌作用に就て調べたのでその結果を此処に報告する。

實驗 1. 殺菌試驗

既に述べた如く Hexamethylenetetramine の泌尿器管に於ける消毒効果は分解生成物たる Formaldehyde に依ると考えられているので Hexamethylenetetramine 溶液中の遊離 Formaldehyde 量を測定し，それとほぼ同じ力価を有する Formaldehyde 溶液と Hexamethylenetetramine 溶液とに就て 15 種の菌に就きその殺菌力を調べた。被検薬品としては武田化学薬品会社の Hexamethylenetetramine と局方の Formalin を使用した。即ち 1.00 % Hexamethylenetetramine 溶液を 20 分間蒸気殺菌し 10 cc を滅菌試驗管に採り被検液とし残液に就て遊離 Formaldehyde を Cyanide 法に依り測定した。別に局方 Formalin を適宜稀釈し Hexamethylenetetramine 溶液の遊離 Formaldehyde と略同濃度とし 20 分殺菌し被検 Formaldehyde 溶液とした。殺菌試驗方法は， F.D.A. 法に準拠して行つた。即ち前記被検液 10 cc に継代培養せる細菌の培養液を 0.20 cc 加え一定時間毎に後培養して菌の生存を調べた。その結果は第 1 表，第 2 表の如くであつて，第 1 表は桿菌，第 2 表は球菌に対する結果である。

Table 1. Bactericidal action of hexamethylenetetramine and formaldehyde against various bacilli at 27～30°C

Organism: Species	Spore formation	Gram staining	Disinfectant	Time to kill, in hours: 3	5	7	10	15	24	48	72
B. subtilis	+	+	H*	+	+	−	−	−	−	−	−
			F*	+	+	−	−	−	−	−	−
B. mesentericus	+	+	H	+	+	+	−	−	−	−	−
			F	+	+	+	−	−	−	−	−
B. megatherium	+	+	H	+	+	+	−	−	−	−	−
			F	+	+	+	−	−	−	−	−
E. coli communis	−	−	H	+	+	+	+	+	+	−	−
			F	+	+	+	+	+	+	−	−
Aerobacter aerogenes	−	−	H	+	+	+	+	+	+	+	+
			F	+	+	+	+	+	+	+	+
Pseudomonas fluorescens	−	−	H	+	+	+	+	+	−	−	−
			F	+	+	+	+	+	+	+	+
Ps. schuylkilliensis		−	H	+	+	+	+	−	−	−	−
			F	+	+	+	+	−	−	−	−
Proteus vulgaris	−	−	H	+	+	+	+	+	+	+	−
			F	+	+	+	+	+	+	+	−

* H : 1.00 % hexamethylenetetramine solution containing 49.5 γ free formaldehyde per cc
* F : Formaldehyde solution diluted to the concentration desired (46.8 γ formaldehyde per cc)
+, growth ; −, no growth in 48 hours

Table 2. Bactericidal action of hexamethylenetetramine and formaldehyde against various cocci at 29～30°C

Organism: Species	Organism: Gram staining	Disin-fectant	Time to kill, in hours: 3	5	7	10	15	24	48	72
Micrococous subflavus	+	H*	+	+	+	−	−	−	−	−
		F*	+	+	+	+	−	−	−	−
M. No. 2	+	H	+	+	+	+	+	+	+	+
		F	+	+	+	+	+	+	+	+
M. No. 11	+	H	+	+	+	−	−	−	−	−
		F	+	+	+	+	−	−	−	−
M. No. 12-1	+	H	+	+	+	+	−	−	−	−
		F	+	+	+	+	−	−	−	−
M. No. 12-2	+	H	+	+	+	+	+	−	−	−
		F	+	+	+	+	+	+	−	−
Serratia marcescens	−	H	+	+	+	−	−	−	−	−
		F	+	+	+	+	+	−	−	−
Staph. aureus	+	H	+	+	+	+	+	−	−	−
		F	+	+	+	+	+	+	+	−

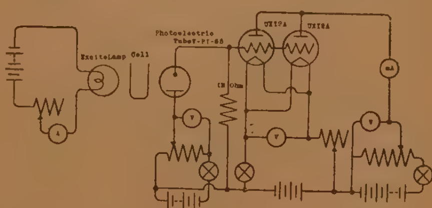
*H : 1.00 % hexamethylenetetramine solution containing 68.9 γ freeformaldehyde per cc
*F : Formaldehyde solution diluted to the concentration desired (42.4 γ formaldehyde per cc)
+, growth; −, no growth in 72 hours

桿菌に於ては Hexamethylenetetramine と Formaldehyde の殺菌力が可成一致しているも球菌の場合には多少の相異が認められる。之は供試 Formaldehyde と Hexamethylenetetramine の力価の差異に基くものと考えられる。従つて之等の結果よりHexamethylenetetramine の殺菌力は*Pseudomonas fluorescens* を除き他の菌は総て遊離 Formaldehyde に依るものと断ずることが出来る。被検菌 15 種の内 *Pseudomonas fluorescens* のみが異つた結果を示すことは実験過誤に依るものかとも一応考えられるので追試験を行つたが再び第 1 表と同様な結果を得た。故に Hexamethylenetetramine の *Pseudomonas fluorescens* に対する殺菌機構は他の菌に対すると異るものであろうと考えられこの点に関しては他の機会を俟つて研究を行う予定である。

實 験 2. 靜 菌 試 験

靜菌作用に及ぼす Hexamethylenetetramine と Formaldehyde との関係を見る為次の如き実験を行つた。被検菌としては Hexamethylenetetramine の殺菌作用が全く遊離 Formaldehyde に帰せられると見做される菌即ち桿菌としては大腸菌を，球菌としては *M. subflavus* を使用した。被検液としては 10.0 %, 1.00 % 及び 0.100 % Hexamethylenetetramine 溶液並に 0.5 %, 0.05 % 及び 0.005 % Formaldehyde 溶液を用い之をブイヨン 10.0 cc (Peptone 10 g, 肉—extract 10 g, 食

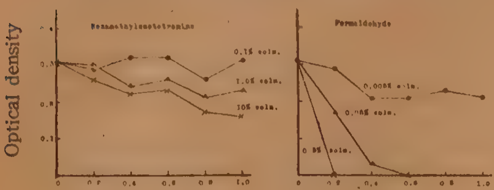
Fig. 1. Circit of photo-electric nepherometer



塩 5g, 水 1 l; pH 7.0) に夫々 0.20, 0.40～1.00 cc 宛加え前記継代培養せる菌液を一白金耳接種し 30°C に放置し 18 時間後に菌の発育度を光電光度計に依つて測定し透過率で表した。尚作製した光電光度計の回路を示すと第 1 図の如くである。

先づ大腸菌に対する Hexamethylenetetsamine と Formaldehyde の静菌作用を調べたがその結果に依ると Formaldehyde に於ては 0,005 %溶液で明かに静菌作用を示すが Hexamethylenetetramine では 10 % 溶液でもその静菌作用は明かでなかつた。次に *M. subflavus* に対する Hexamethylenetetramine と Formaldehyde の静菌作用を調べた結果は第 2 図の如くであり Hexamethylenetetramineに於ても大腸菌の場合と異り 1 %以上の溶液を加えると明瞭な静菌効果が見られた。

Fig. 2. Growth of *Micrococcus subflavus* in relation to the concentration of hexamethylenetetramine and formaldehyde added to broth

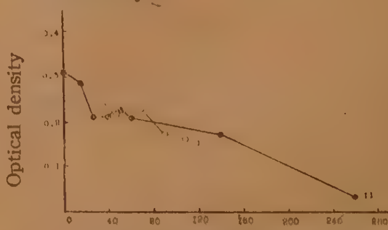


Number of cc added to 10 cc broth

この結果より Hexamethylenetetramine 溶液の静菌作用を遊離 Formaldehyde に基き Formaldehyde 溶液のそれと対比すると第 3 図の如くとなる。

則ち遊離 Formaldehyde の量が同じになる様に加えれば Hexamethylenetetramine も Formaldehyde も全く同様の静菌作用を示すことが判る。従つて Hexamethylenetetramine の静菌作用も殺菌作用と同様遊離Formaldehydeに帰せられることが判る。先に述べた如く *Pseudomonas fluorescens* に対する殺菌作用が他の菌と異り従つてその静菌作用も又異ると推論され得るが，Hexamethylenetetramine の静菌機構を明かにする為には先づ以て Formaldehyde の静菌機構を明かにする必要あるものと考え之に関し一，二の実験を行つた。

Fig. 3. Comparative bacteriostatic powers of hexamethylenetramine and formaldehyde solution added to broth based on free formaldehyde

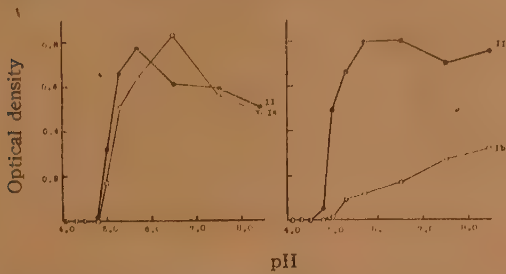


γ of free HCHO in to 10cc broth
I · Hexamethylenetetramine solution
II · Formaldehyde solution

實 驗 3. Formaldehyde の靜菌作用に及ぼす pH の影響

防腐剤の防腐効果は pH に依り可成大きな差異を示すことがあるので[5)6)] Formaldehyde の静菌作用が pH に依り如何なる差異を示すかを見る為並に今後の機構解析に対処する為に本実験を行つた。ブイヨン培地に 1 N 苛性ソーダ又は 1 N 塩酸を加え pH を調整し，この培地を 10.0cc 宛滅菌試験管に採り加圧殺菌し，之に 0.05 % Formaldehyde 溶液 0.10 cc 加え，継代培養せる大腸菌を一白金耳接種し 30°C 18時間後に菌の生育度を調べた結果は第 4 図の左端に示す如くであり， 0.50 cc の Formaldehyde 溶液を加えた場合は右端に示す如くである。この結果より Formaldehyde の静菌作用は pH の増大と共に減少する傾向にあるがその影響は安息香酸，サルチル酸，亜硫酸の場合[7)]の如く大きなものでないことが判る。

Fig. 4. Relation of pH value to the bacteriostatic action of formaldehyde against *Escherichia coli communis* at 30°C



Ia: Added 0.1 cc of formaldehyde solution (486 γ per cc) to 10 cc broth
Ib: Added 0.5 cc of formaldehyde solution
II: Not added
Optical density was determined with cultures after 18 hours' incubation

實験 4. Formaldehyde の靜菌作用に及ぼす Amino 酸の影響

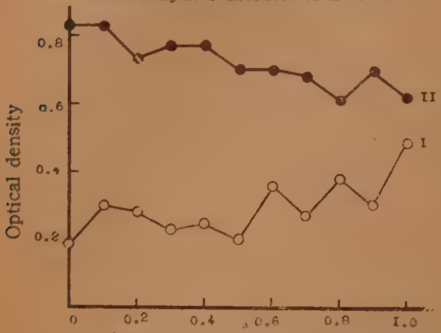
第2図より明かな如くブイョン培地 10 cc に対し Formaldehyde は 66 γ で明瞭な静菌効果を示す。10 cc のブイョン培地中には 8.24 mg の Formol 態窒素を含み之が総て Formaldehyde と結合して Schiff の塩基を形成するものとすれば之に要する Formaldehyde は 17.6 mg となる。然るに明瞭な静菌効果を与える Formaldehyde の濃度はその約 4/1,000 に過ぎない。従つて Formaldehide の静菌作用は菌の特定の必須代謝物質又は酵素の活性基に Formaldehyde が作用する為に生ずるものと考えられる*。既に述べた如く Formaldehyde は Amino 基以外 Imino 基, Amide 基, OH 基, SH 基等に結合し又還元剤として時には酸化剤として働き且大腸菌は無機窒素化合物より Amino 酸を合成することが出来得る。従つて特定の Amino 酸が必須代謝物質として当然考え得られるので菌の生育に及ぼす Formaldehyde と種々の活性基をもつた Amino 酸の拮抗作用を調べた。使用せる Amino 酸は 12 種則ち Glycine, β Alanine, l Leucine, d-Glutamic acid, l-Glutamic acid, Histidine 塩酸塩, Arginine 塩酸塩, l-Tryptophan, d, l-Methionine, l-Cysteine 塩酸塩, Cystine 及び Tyrosine であつてこの外に Asparagine に就ても実験を行つた。

実験方法はブイョン培地 10.0 cc に 0.05 % Formaldehyde 溶液 0.50 cc 加え之に 0.200 % Amino 酸液を 0.10 より 1.00 cc まで無菌的に加え継代培養せる大腸菌を一白金耳接種し 30°C, 18 時間後に菌の生育度を調べた。但し Tyrosine と Cystine は難溶性であるのでこの Amino 酸をブイョン培地に 0.020% 加え之を 1.00 cc より 10.00 cc 宛滅菌試験管に採り之にブイョン培地を加えて全量を 10.00 cc としたものを殺菌し之に 0.05 % Formaldehyde 溶液を 0.50 cc 加え大腸菌を接種し 30°C, 18 時間後に菌の生育度を調べた。之等の結果に於て Cysteine 及び Cystine は Formaldehyde の静菌作用に対し拮抗作用を有する傾向が認められたので(第 5, 第 6 図), 更に高濃度則ち 2.00 % の Amino 酸液に就てこの間の関係を調べた。

但し Cystine は難溶性であるので Cysteine のみに就て行つた。その結果は第 7 図の如くである。Cystine と Formaldehyde の関係は別の角度より解析を行う予定である。

* Formaldehyde に依る細菌毒素の toxoid 化又は Virus の virusoid 化は Amino 基の Formol 反応に依るものであると云はれている[8)]。

Fig, 5. Antagonistic action of cysteine on formaldehyde inhibition of *E. coli*



Cysteine added* (cc per 10cc broth)

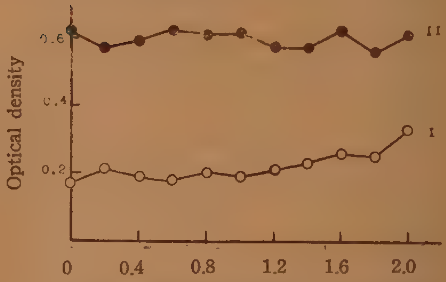
I: Added 0.5cc of formaldehyde solution (599γ per cc) to the broth

II: Not added

* 0.200 % cysteine hydrochloride solution was used

第7図より Cysteine と Formaldehyde との間には明瞭な拮抗関係が存在することが判る。この様な関係は昇汞[9] 及び Quinone 化合物[10] の抗菌作用に於ても見られ Fildes は Cysteine の他に Glutathione 及び Thiolactic acid が昇汞に対し拮抗作用を示すが，この拮抗作用が昇汞と SH 基との結合に依るものとは簡単に断定し難いとし，林も亦 Quinone に於て同様な事実を指摘している。今 Formaldehyde と Cysteine が反応し Thiazolidine-4-carboxylic acid を形成する為に拮抗作用を生ずるものとすると Formaldehyde 1 Mol に対し Cysteine 1 Mol を必要とする（1式)。

Fig 6. Antagonistic action of cystine on formaldehyde inhibition

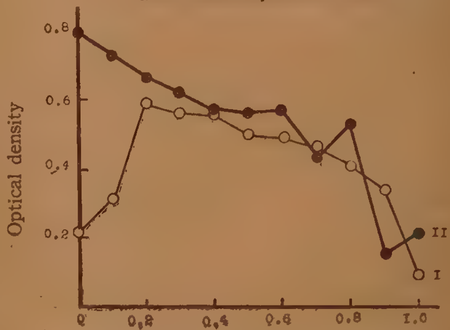


Cystine added (mg per cc of broth)

I. Added 0.5cc of formaldehyde solution (590γ per cc) to the broth

II. Not added

Fig. 7. Effect of large amounts of cysteine on the formaldehyde inhibition

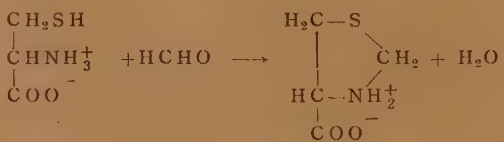


Cysteine added* (cc per 10cc broth)

I: Added formaldehyde solution (581γ per cc) to the broth

II: Not added

* 2.00% cysteine hydrochloride solution was used



(1)

Cysteine　Formaldehyde　Thiazolideine-4-carboxylic acid

処が明瞭な拮抗作用が示される Cysteine 塩酸塩の添加量を第7図の如く 2 %溶液 0.2 cc とすると Cysteine として 3.08 mg である。則ち添加 Formaldehyde 290γ に対する Cysteine の Mol 比は

1:2.6 となる。このことは昇汞及び Quinone の場合と同様単に Formaldehyde と Cysteine との結合即ち Thiazolidine-4 carboxylic acid の生成に依るものとは考え得られないのではなかろうか。然し乍らこの1式の反応は脱水反応である点亦考慮に入れる必要がある**。この点に関しては目下研究継続中であり後報に於て報告する予定である。

終りに臨み御指導並に御校閲を賜わつた故大谷武夫博士，右田正男博士，鉄本総吾博士及び天野慶之氏に深謝の意を表する。

1) McCulloch, E. C.: Disinfection and Sterilization, 375, 1936.
2) Mrak, E. M. & Stewart, G. F.: Advances in Food Research, Vol. **1**, 385, 1948.
3) Northey, E. H.: The Sulfonamide Allied Compounds, 466, 1948.
4) Anson, M. L. & Edsall, J. T.: Advances in Protein Chemistry, Vol **2**, 277, 1945; Vol. **3**, 201, 1947.
5) McCulloch, E. C.: Disinfection and Sterilization, 2nd Ed., 233, 1946.
6) Jacobs, M. B.: Chemistry and Technology of Food Products, Vol. **2**, 398, 1944.
7) Rahn, O. & Conn, J. E.: Ind. Eng. Chem., **36**, 185, 1944.
8) Schultz, E. W. & Gebhardt, L. P.: Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., **32**, 1111, 1935.
9) Fildes, P.: Brit. J. Exptl. Path., **21**, 67, 1940.
10) 林: 薬学, **4**, 60, 1950.
11) Ratner, S. & Clarke, H. T.: J. Am. Chem. Soc., **59**, 200, 1937.

** Ratner 等[11] に依ると 0.07 M の溶液に於て平衡は殆ど右に寄つていると云われている。

擂潰機の混合性能について

松本重一郎・田中武夫・新井とみ子
（東海区水産研究所）

A Study of Mixing Power of the Grinding and Mixing Machine (Raikaiki.).

Juichiro MATSUMOTO, Takeo TANAKA and Tomiko ARAI

A collaborative experiment was made on the grinding and mixing machine, wherein the authors took over a portion of the analysis of the mixing power. For the judgement of the proceeding of mixing, the variation of distribution of salt was pursued, which was added to the chopped meat of shark in amount of ca. 3% of the latter at the onset of mixing and grinding. The samples of meat were taken from 5 or 9 definite stations within the mill, 7 times at equal intervals during the whole procedure, being analysed for their salt contents, the data of which were subjected to the critical consideration. (Table 3).

Upon the comparative studies with 2 representative types of this machine in Japanese market, type Y proved itself to be more effective than type A in its mixing power. On the other hand the latter was found to be more effective in that of grinding, as the other collaborators reported on the basis of histological observations. It was shown, however, that both types can be used satisfactorily for the practical purpose in "Kamaboko" (a sort of fish paste product) industry.

1. 序　言

擂潰機，詳しくは攪拌擂潰機は衆知の如く水産煉製品の製造に不可欠の機械である。日本機械学会の水産機械部門委員会ではその中に擂潰機研究小委員会を設け，各種の見地から綜合的な研究を行つたが，その結果は既に発表されている[1]。私たちはこの小委員会の依頼によつて，化学的方法による混合性能の測定を分担した。この結果の概要は前記の発表の中に掲載されたが，こゝには尚詳細を報告する。

擂潰機の作用は磨砕と混合の２つの要素が結合されたものと考えられるが，私たちの分担した化学的方法によつては後者のみを論ずることとなる。

2. 實　驗

擂潰機の混合性能を測定することが目的であるが，その手段として次の如く塩分の定量分析を利用した。即ち擂潰を始める直前にあたり，魚肉表面の中心部に魚肉重量の約３％の食塩**を投入し，擂潰機の運転に伴つてこの塩分の分布の変化する有様を肉中の食塩の定量分析の結果を比較することによつて把握しようとした。

イ）擂潰機の型式

今日煉製品工業に於て実用されている擂潰機はＹ型とＩ型の２つに大別されるので，この実験ではＹ

---

* 擂潰機の研究（1950）；　上記小委員会にて発行。
** この食塩の純度は分析の結果 92.5％ であつた。昭和26年　月　日受理（印刷費負担）
東海区水産研究所業績　B　第51号

型と，I型に属するA型の二種を選び，その性能を比較した。その構造上の諸元は Table 1. の通りである。この際運転諸元はなるべく製作者の指定に近づけ，回転速度はY型は毎分 80，A型は毎分 90 を保ち，処理する魚肉量も公称能力の各 90 % 即ちY型では 14 貫 400 匁 (54 kg.)，A型では 18 貫 (67.5 kg.) とした。

Table 1. Mechanical dimensions of the machines on experiment.

Type	Mill					Pestles			Power permissible HP.	Rotation (p.m.)	
	Material	Diameter cm.	Depth cm.	Volume l.	Inner surface	Number	Length cm.	Material of top parts		Mill	Pestles
Y	Graphite	66.8	30.3	65	Smooth	2	36.0	Wood	1.5	31.6	80.
A	〃	64.8	30.0	50	Rough	4	36.8	〃	2	33.3	85.5

ロ) 使用した魚肉

魚肉はヨシキリザメのものを用いた。それは約 1 ヶ月前に漁獲し，以後日魯漁業久里浜工場に冷凍貯蔵されていたものであつて，使用の前日より約 20 時間清水に浸して解凍し，当日皮と骨とを除いて直ちに 30 分間水晒し，遠心機で脱水し，チョッパーの 2 分目，7 厘目を順次に一回づつ通して後 30 分以内に擂潰した。水晒後の魚肉の一般分析値は Table 2 の如くである。

Table 2. Contents of shark meat used in experiment.

	Moisture %	Dry matter %	Raw fat %	Ash %	Total-N %	Raw protein %	Soluble-N %	Soluble-N / Total-N	pH
Fresh meat	85.0	15.0	0.35	0.94	3.10	—	0.218	7.04	6.2
Dry matter	—	100.0	2.33	6.26	—	94.4 *	1 45	—	—

* Calculated from the total-N (nitrogen) in dry matter.

ハ) 運転及び試料の採取

前記の通りの魚肉量と廻転数を以て実動 35 分間の運転を行つたが，その間試料を採取するために運転開始後 5 分毎に 1 分間づつ運転を停止し，停止の度に 5 ケ又は 9 ケの試料擂身を Fig. 1 に示す各定点から採取した。即ち杵の廻転軸と臼の中心とを含む平面を基準面とし，その中でAよりIに至る 9 点を選んだ。これは臼の内部の場所を中心，中間及び周辺の 3 種に，同時に肉層を上層，中層及び下層の 3 種に区分して，この 6 種の条件を組み合せた結果得られる 39 種の位置を採用し

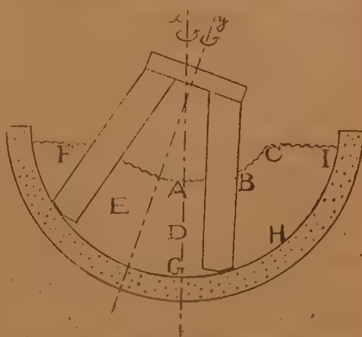


Fig. 1 Sampling stations in the mill.
A ～ I ; Stations,
χ and y ; Axes of rotation of mill and pestles respectively.

Table 3. Salt found in each 5.00 g. meat paste (%).

a. Type Y

Group		Number of samples	Point of sampling									$\overline{X}i$	$\overline{xi}$	S_i^2	s_i^2
Number	Time in minute		A	B	C	D	E	F	G	H	I	Mean of 9 samples	Mean of 5 samples	Mean square of 9 samples	Mean square of 5 samples
T 1	5	8	2.37	2.26	2.22	2.41	2.80	2.37	2.22	2.71	—	2 42	2.37	484.6	605.0
T 2	1 0	5	2.29	2.21	2.57		2.48		2.55				2.42		318.8
T 3	1 5	5	2.57	2.56	2.41		2.40		2.55				2.50		72.8
T 4	2 0	8	2.12	2.62	—	2.10	2.64	2.56	2.53	2.41	2.46	2.43	2.48	447.7	591.0
T 5	2 5	5	2.62	2.36	2.41		2.71		2.37				2.49		257.5
T 6	3 0	5	2,22	2.38	2.52		2.61		2.49				2.44		224.5
T 7	3 5	9	2.54	2.62	2.33	2.68	2.67	2.38	2.70	2.42	2.62	2.55	2.57	197.4	179.8

b. Type A.

Group		Number of samples	Point of samplng									$\overline{X}i$	$\overline{xi}$	S_i^2	s_i^2
Number	Time in minute		A	B	C	D	E	F	G	H	I	Mean of 9 samples	Mean of 5 samples	Mean square of 9 samples	Mean squar of 5 samples
T 1	5	9	2.61	2.79	2.87	2.74	2.84	6.86	3.26	4.18	2.67	3.42	2.87	18942	566.5
T 2	1 0	5	3.02	2.96	3.33		3.04		2.98				3.01		12.0
T 3	1 5	5	2.98	2.89	3.10		2.14		2.45				2.71		1624.8
T 4	2 0	8	2.62	3.07	2.94	2.96	3.03	—	3.06	3.00	2.81	2.94	2.94	232.4	354.5
T 5	2 5	5	3.07	3.07	3.05		3.13		3.13				3.09		14.0
T 6	3 0	5	3.09	2.98	3.02		3.05		2.92				3.01		42.8
T 7	3 5	9	3.13	2.86	2.79	3.08	3.07	3.07	2.77	3.02	2.89	2.96	2.92	188.8	227.8

たのである。運転開始から5分，20分及び35分の場合には9ヶを，他の場合には A，B，C，E 及び Gの5ヶを採取した。臼の中の肉塊は決して図のように行儀よい形で停止するのではないが，上記の意味でなるべくそれに近い点を選んだ。試料はやや多い目に採取し，調剤天秤で5.00 g.まで正確に秤り取り，薬包紙に包んでペトリー皿又は大型試験管に収め，約30時間の後実験室に持帰つて冷蔵庫に貯蔵し，1ヶ月以内に順次に塩分を定量した。

ニ）塩 分 の 定 量

魚肉中の塩分を定量するには，予備実験に於て炭化浸出滴定法，除蛋白滴定法（魚肉の水浸液に $Zn(OH)_2$ を加えて除蛋白し，$AgNO_3$ で滴定する），直接滴定法（魚肉の浸出液をそのまま滴定する）の方法を比較した結果，炭化浸出法が適当と認められたのでこれを用いた。即ち試料摺身を薬包紙のまま磁製るつぼに取り，弱火で充分に時間をかけて抽出液があまり褐色に着色せぬ程度にまで静かに炭化し，蒸溜水で浸出洗滌しながら脱脂綿で濾過した濾液を合せて 100 cc. とし，中 10 cc.をとり出して 8 % $K_2Cr_2O_4$ 2～3 滴を指示薬として加え，0.581 % の $AgNO_3$ で滴定する。この $AgNO_3$ 溶液 1 cc. は 2.00 mg. の食塩に相当するから滴定に要した $AgNO_3$ 液の容積を V cc. とすると，

10 cc. 検液中の食塩の量は 2.00 × V mg.

5 .g の魚肉中の食塩の百分比は $\frac{20V}{5.00} \times 100 = 0.40\ V\%$ となる。滴定の誤差は概ね±2 %以下であり，且つこの炭化浸出の操作で平均－4 %の誤差を生ずることが予備実験の結果判明した。然し試料の間の塩分の相対的な比較を主な問題とする此の場合にさして影響がないものと考える。

3. 實 驗 結 果

定量分析の結果は Table 3 に示す通りである。その中Y型のT_1－I，T_4－C 及びA型の T_4－F は分析の操作に失敗したので値が得られなかつた。

4. 考 察

i） Table 3 を見るとY型ではある時間 Ti に於ける分析値 xij の平均 $\overline{X}i$ から，同じ時間に於ける個々の xij の散布の度を示す分散 $S_i^2 = \frac{\Sigma(xij - \overline{X}i)^2}{Ni - 1}$（Ni は Ti に採取した試料の数）の値が T_1 から T_7 に到る間に於て大差ないに比し，A型では T_1 及び T_3 に於てはその分散がかなり大きくようやく T_4 以降になつて分散が小さくなり，混合が進んだことを示している。即ち Y 型では $T_0 \rightarrow T_1$ の間に混合がよく進むに比し，A型では $T_0 \rightarrow T_4$ の間にそれが行われる。併し T_4 以降に得られる分散，従つて混合度は両型の間に大差がない。これらは運転中に視覚で感じたことと一致する。しかしこれは実用上の擂潰操作の初期に見られる差であつて，通常行われている 20 分又はそれ以上の運転中にはその差は認められない。

ii） 塩分測定値の平均 $\overline{X}i$ を見ると両型共に T_7 の値 $\overline{X}_7$ とかなりよく一致しているので，やはり混合の度合が早くから T_7（35分後）と同程度にまで進んだことを示している。Y 型の場合の測定値が A 型に比べて一様に小さいのは，食塩の添加量がやや少なかつた為である。試料1ヶの重量 5 g. 約1口分に相当することを考えると，混合の進んだ場合には実際に食べられる各1口中の塩分がこの程度まで均一になる訳である。

iii） 以上の事から擂潰機の実用上の混合性能は極めてよく，実際では 20～30 分に及ぶ擂潰機の運転は混合の面から見るならばその目的を果して尚余りあるものがある。

iv) これらの測定値はその分布函数が極めて特殊なもの * と考えられるので，数理統計学的な考察を行うことは出来ない。

v) 試料を採取する位置に固有な偏りは認められない。

vi) Y型の T_3 及び A 型の T_2, T_5 及び T_6 に於ける5ケの試料の分析値の分散が，夫々Y型の T_4 及び A 型の T_4 及び T_7 に於ける9ケの試料のそれよりも小さいことを見れば，5ケの試料では見逃された不均質が9ケの試料の測定によつて捕捉され得る場合が多いことが判る。固より試料の数は多い程よいが，肉の変性其他を慮つて試料採取のための停止時間を一分間に抑えたことと，分析に要する労力と費用の点からこれだけに止めた。

vii) 試料1ケの重量をもつと少量にすれば，同じ運転時間中に混合が進行する有様をもつと顕著に描写し得たであろう。しかし分析法を大幅に改めぬ限り高々 1g. まで減じ得るに過ぎぬであろう。尚この試料の採取量 5g. は摺身全量に対してY型で 0.74%，A型で 0.93%であり，従つて試料の抽出比は5ケの場合夫々 1/2,700 及び 1/2,160, 9 ケの場合夫々 1/1,500 及び 1/1,200 である。

viii) 実験計画の際に T_0 と T_1 の間に尚 1～2 回の試料採取をすることが望ましかつた。

ix) 食塩の添加量ももつと多量の方が実験上からは有利である。しかし実験に用いた摺身を製品化する必要上と，食塩の添加量の増加によつて魚肉の物理化学的性質に変化を及ぼす危険を避けるため約 3 %の添加量を選んだ。

x) 同時に行われた協力研究者の観測によつて，次のような諸分野に就て多くの知見が得られた。即ち，擂潰機の性能に関する機械学的な研究，擂潰される魚肉に就ての組織学的な観察，魚肉の温度，比重，粘度及び粘着力等の測定が併せ行われた。その結果サメ肉はタラ肉に比して遥かに磨砕され易く，且磨砕の性能は混合性能とは反対にA型の方が優れて居り，又摺身の比重，粘着力，粘度及び機械効率等は擂潰の進行過程と密接な関係があることが判明した。A型は関東に，Y型は関西に普及し，煉製品原料魚種の地方的分布を考えれば，この両型式に混合と磨砕のそれぞれの特徴があることは興味深い。

5. 結　論

i) Y型とA型の2種の擂潰機についてその混合性能を比較するため，チョッパーにかけたヨシキリザメの肉にその3%の食塩を加え，擂潰の進行とともにサメ肉中で食塩の分布が変化する有様を測定した。

ii) 運転を開始してから5分毎に1分づつ運転を止め，臼の中の定点から5ケ又は9ケの試料魚肉を 5g. づつ採取し，35分で運転を終るまで一臼について合計 47 ケの試料を採取し，その塩分を定量し，結果を比較した。

iii) 塩分の含量及びその値の分散（Tabl 3）より判断出来る処では，擂潰機は混合機としての実用価値は極めて高く，特にY型はA型に比べて混合の進み方が速かである。然し両型式とも蒲鉾の製造に際して実地に用いられている擂潰時間の終期には差が認められなくなり，実際に食べた場合に塩辛味の不均等が感じられぬ程度に達している。

iv) この実験の精度はこの実験体系に関する限りのものであつて，実験の条件を変えれば，より精密な結論を得ることが出来る。

v) 混合性能の他に機械学的其他各分野よりの研究が同時に協同研究者によつて行われた。

終りに本研究に当り御指導と御協力を賜つた前記小委員会の草間秀俊氏他の五氏と，東海区水産研究所右田技官並びに実験の便宜を与えられた日魯漁業株式会社久里浜支社の御好意に対して厚く感謝の意を表する。

---

* 運転開始時に極く小さな試料を1000回くり返して採取し分析すると，仮定すると塩分の添加量は 3%であるから試料中の塩分含量の度数分布図は理論的には塩分100%のところに30回，塩分0%のところに 970 回の割合で集まるような極端な離散型となり，正規分布等の如き取り扱い易い分布型とならない。

脂質の榮養價に關する研究（第V報）*
重合鰮油の榮養價（其ノ三）

東　秀雄・金田尚志
（東海区水産研究所）

Studies on the Nutritive Value of Lipids (part V)
Nutritive Value of Polymerized Sardine Oil (3)

HIDEO HIGASHI and TAKASHI KANEDA

There are a number of substances which promote polymerization when added to unsaturated oils. These substances are effective in small amounts, and appear to act catalytically.

We studied the nutrutive values of polymerized sardine oils manufactured by the two different catalytic agents, e. g. Japanese acid cly (Sansei-Hakudo) and $AlCl_3$. And as we showed in Table 3, the nutritive value of polymerized sardine oil (Japanese acid cly as catalyst) is better than that of oil manufactured by $AlCl_3$, and moreover polymerized oil No. IV (see Table 2) appeared to be better than soy-bean oil.

1. 緒　　言

筆者等は本研究の第III報[1]及びIV報[2]に於て，重合鰮油は製造条件によりかなりの栄養価を示し，非常に高度重合油の場合でも決して毒性を示すことはなく，又その栄養価は同時に与へた基本飼料中の酵母量により左右されることを報告した。

又筆者等は重合油製造の際，空気中で加熱攪拌を行つた場合よりも真空又は炭酸ガス気流中で加熱した重合油の方が栄養価高く，下痢等を起し難いことを認めている。

この重合油製造の際数%の触媒を油脂に添加すると重合反応は著しく促進される。この触媒としては各種のものが用いられて居り，例えば無機物としては酸化アルミ，水酸化アルミ，無水塩化アルミ，酸化石灰，亜鉛末，無水塩化亜鉛，鉛又は銅粉末，酸性白土等があり，有機物としてはイソプレン，アンソラキノン，ベンチディン，ディフェニルアミン等色々のものを挙げることが出来る。

この際使用する触媒の種類より重合油の生成機構に差があり，且つ重合生成物の性状も著しく異る。例えば酸性白土を触媒として重合せしめた場合と，無水塩化アルミニウムを用いた場合を比較すると，同一原料油より同一沃素価のものを作つても，粘度及び分子量等にかなりの差を生ずる。例えば脂肪酸エステルを重合せしめた場合，塩化アルミを触媒としたものは通常の方法では蒸溜し得ない高分子のものをかなり生成する。

そこで筆者等は酸性白土と無水塩化アルミニウムを用いて同一鰮油を重合し，触媒の差による栄養価の差異を白鼠を用いて試験した処，酸性白土重合油は塩化アルミ重合油よりもはるかに良く，大豆油に優るとも劣らないという結果を得た。

* 東海区水産研究所業績 B第47号（印刷費著者所属機関負担）　昭和26年5月10日受理

2. 實驗之部

A. **試験方法**：白鼠を用い制限食による成長試験によつた。即ち体重 80 g 程度の白鼠に Table 1 の合成飼料を1日 8.5 g 給与し，体重略恒量となつた時試料油 1.5 g を添加して飼育したが，塩化アルミを触媒とした重合油は喰残す傾向があるため，試料油を何れも1日 0.9 g に減じ以後1ヶ月間の体重増加を測定した。又白鼠の状態を観察し，試験終了後直ちにその体脂を抽出しその性状を見た。

Table 1

Composition of basal diets. (%)

Polished rice powder	67
Casein (Ether extracted)	10
Mc Collum salts	3
Dried Beer yeast	5
Tunny liver oil (1 % Et OH soln.)	1 drop

B. **供試油**；鰮油をアルカリ精製後白土処理したものを出発油とし，これに無水塩化アルミニウム又は酸性白土を2%加え，塩化アルミを加えたものは 75° で 15 時間及び 22 時間 CO_2 を吹込み重合せしめ，その沃素価を 146 及び 139 とした。酸性白土を加えたものは，その沃素価を前者に可及的合致せしめるよう 170° で 10 時間及び 25 時間同様に処理した。又塩化アルミを加えたものは反応終了後白土を加えて脱塩素を行つた。

此等試料油及び対照油の一般持数は Table 2 の如くである。

Table 2

Characteristics of sample oils.

	Viscosity (Redwood sec.) 38°	Viscosity (Redwood sec.) 99°	A. V.	S. V.	I. V	unsap.m.
Soy-bean oil (control)			2.52		127.20	
Polymerized sardine oil No. I (75°, 15 hr. in CO_2, + $AlCl_3$)	188.3	52.5	2.81	181.25	146.1	
Polymerized sardine oil No. II (75°, 22 hr. in CO_2, + $AlCl_3$)	393	71.5	3.04	179.67	139.3	1.1
Polymerized sardine oil No. III (170°, 10 hr. in CO_2, + J. A. C.) *	189.2	52.1	2.96	182.35	147.5	
Polymerized sardine oil No. IV (170°, 25 hr. in CO_2, + J. A. C)	395.5	70.3	2.56	183.65	126.6	1.1

* Japanese acid clay

C. **飼育結果** (次頁Table 3)

本結果を見るに塩化アルミ触媒を用いた重合油は酸性白土を使用したものに比し甚だ劣り，このことは統計的にも結論し得る。又重合油 No. IV は大豆油に優る結果を示した。

尚試験中白鼠の糞を集めその粗脂肪を定量した処，Table 4 に示す如く，重合油 No. III 及び IV 油を与えたものは，I 及び II 油を与えたものに比べ排泄される粗脂肪量の少いことを知つた。

Table 3

Increase of body weight after adding of oil.

Diet	Series	Sex	Increase of weight in 30 days (g)	Average increase of weight (g)
None (Fat-free basal)	P	♀	7	13.33
	Q	♀	21	
	R	♀	12	
Soy-bean oil (Control)	P	♀	19	25.5
	Q	♀	21	
	Q	♂	31	
	R	♂	31	
Polymerized sardine oil No. I	P	♂	14	8.25
	Q	♂	7	
	R	♀	4	
	R	♂	8	
Polymerized sardine oil No II	P	♂	5	12.75
	Q	♂	25	
	R	♀	11	
	R	♂	10	
Polymerized sardine oil No. III	P	♂	30	23
	Q	♂	30	
	R	♀	17	
	R	♂	15	
Polymerized sardine oil No. IV	P	♂	35	31.75
	Q	♂	34	
	R	♀	30	
	R	♂	28	

Sept. 13~Oct. 13. 1950

同符号は同腹なるを示す。

Table 4

Crude oil % in feces (dry matter %)

Type of fat fed	Crude oil %
None (Fat-free basal)	1.5 3
Polymerized sardine oil No. I	9.3 9
Polymerized sardine oil No. II	7.3 0
Polymerkzed sardine oil No. III	4.7 2
Polymerized sardine oil No. IV	5.7 9

此等白鼠を試験終了後直ちに屠殺し肉挽後芒硝と練り精製エーテルを用いて粗脂肪を分ち，その特数を見た処，Table 5 に示す如く，何れも対照油に比し大なる差異を認めなかつた。

Table 5
Characteristics of rats body fats

Type of fat fed		Crude fat %	I. V.
None (Fat-free basal)	Liver oil	1.05	92.61
	Viscera oil	4.4	58.34
	Meat oil	7.2	58.95
Soy-bean oil (Control)	Liver oil	0.96	113.70
	Viscera oil	3.76	83.40
	Meat oil	9.3	61.99
Polymerized sardine oil No. I	Liver oil	1.23	——
	Viscera oil	1.59	71.66
	Meat oil	4.61	54.93
Polymerized sardine oil No. III	Liver oil	1.09	103.40
	Viscera oil		61.77
	Meat oil	11.55	51.48

以上の結果より栄養価の高い重合油を作るには酸性白土の如き触媒を用いる方が良いことを知つた。

第III報～第V報を通じ結論し得ることは，余り多量な酵母を同時に与えない場合，鰮重合油の栄養価は不活性ガス中で沃素価を 100～120 程度迄下げ，しかも粘度を高めず分子量を余り大きくしないような作り方をしたものが最も良いということである。

3. 摘　　要

酸性白土及び塩化アルミニウムを触媒として鰮重合油を作り，触媒の差による栄養価の差異を動物試験により試験した。その結果酸性白土を使用した重合油の栄養価は塩化アルミを用いたものに比し遙かに良く，沃素価を大豆油程度に迄下げた場合，大豆油に比し優るとも劣らない結果を示した。

終りに試料油の製造に尽力された村山技官及び動物飼育に尽された新開富子，福泉良子，荒井君枝の三氏に厚く謝意を表する。

文　　献

1) 東・金田：日水学 16. 7. 311. 1950.
2) 東・金田：日水学 16. 8 329. 1950.

赤外線乾燥に關する研究*　第二報

新田忠雄・杉本仁彌
（水産庁内海区水産研究所）

Studies on the Application of Infra-red Ray Lamps to Fish Drying. (II)

Tadao NITTA and Hitomi SUGIMOTO

Comparing the drying efficiency of infra-red ray with that of heated air, we found that the fish products were more speedily dried up by the former than by the latter.

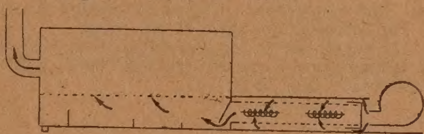
赤外線乾燥が水産物の人工乾燥方法として利用出来る事は明かであるが[1]その価値があるかは分らないので，従来行はれる熱風乾燥と比較して乾燥能率を検討し，人工乾燥方法としての価値を考察した。その結果水産物の様な最初から減率第二段の乾燥を行ふものに対しては赤外線乾燥が熱風乾燥よりも能率良く乾燥することを明にした。

實驗の部

（1）熱風乾燥の装置

小型の乾燥機をつくつた（第一図）。この装置は送風がかなり強く，乾燥室内の湿度は充分低いと考へている。温度の調節は電熱器の数とスライダツクに依る調節で行つた。

Fig. 1. Heated air dryer.



（2）赤外線乾燥の装置

赤外線電球一個を下げてその下へ被乾燥物を置き開放型の型式によつた。電球は日立製250W と島津製 375W 球であつた。温度は電球の高さを変へて調節した。実験上求めた場の温度は光を紙でさへぎつた所に寒暖計を置いて測定した。

（3）実験材料及実測

材料として生肉を用いると不均一のための誤差が現はれる事も考へられるから，生肉に近いものとして蒲鉾を使用して実験した。蒲鉾は直径 7 cm の円形で厚さを 1 cm とした。重量 35 gm. 内外である。一定時間毎に温度と重量を測定した。重量の測定は材料を乾燥位置から手早く取出して台秤で秤量した。肉の温度は蒲鉾の横に穴をあけて寒暖計を挿入し測定した。

（4）実験結果

乾燥の際の温度変化は第二，三，四図，乾燥速度と自由水分量の関係曲線は第五，六図の如くである。

（5）実験結果の検討

（イ）温度について

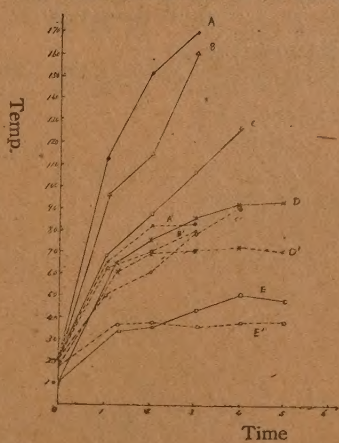
熱風乾燥は常に外界温度が試料の温度より高い。これは熱が外気から物に伝へられ，その物の熱から蒸発熱がとられるからである。

赤外線乾燥はこれと状況がちがい，熱は試料自体の中に起り，外界の温度は常温よりも高いが試料の様に昇がらない。むしろ試料の温度が高くて試料から外界に熱が発散される。従つて試料の温度は外界温度よりも高い。しかし電球から相当離れた乾燥条件では内外の温度差がそう目立たなくなつている。

（ロ）乾燥曲線の特長

魚肉の乾燥では魚肉内部の水分拡散が遅いため，恒率乾燥が行はれないのは勿論，最初から直ちに減率乾燥第二段に従つて乾燥する[2]。すなはち，この

Fig. 2. The temperature curve of the infra-red ray drying, (the lamp made in Hidachi. E. C. Ltd.)
——The temperature curve of the meat.
……The temperature curve of the air around the meat.
distances from the light source are A,A' 10cm, B,B' 15cm. C,C' 20cm, D,D' 30cm, E,E' 40cm.



* 内海区水産研究所業績昭和26年8月1日受理（印刷費負担）

Fig. 3. The temperature curve of the infra-red ray drying (the lamp made in Shimazu. C. Ltd.)
——The temperature curve of the meat.
……The temperature curve of the air around the meat.
Distances from the light source are A,A' 10 cm, B,B' 15 cm., C,C' 20 cm., D,D' 30 cm., E,E' 40 cm.

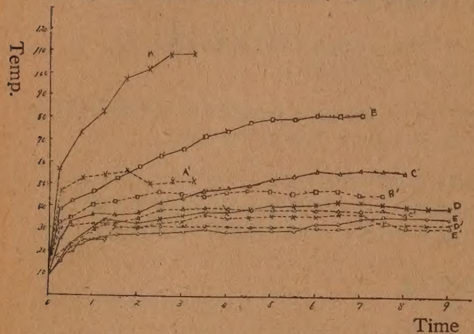
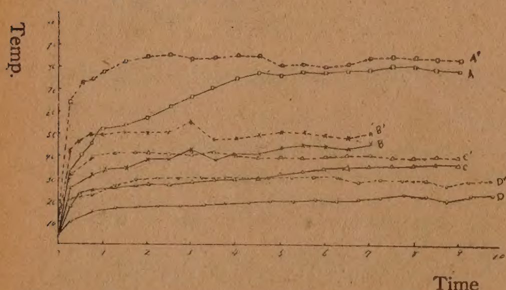


Fig. 4. The temperatue curve of the heated air dryin.
——The temperature curve of the meat.
……The tempe ature curve of the air around the meat.
The temperature of the air are A,A' 80°C., B,B' 50°C. C,C' 40°C., D,D' 30°C.



乾燥では表面蒸発よりもむしろ水分の内部拡散が主要素であつて，表面に拡散移動する水分の速度が乾燥速度を支配している。

さて赤外線乾燥，熱風乾燥両者の乾燥曲線を比較してみると両方共に減率乾燥第二段の特長的な曲線を図いているけれども，この内赤外線乾燥は直線に近い線を図いていることが分る。すなはち熱風乾燥は自由水分量の減少と共に乾燥速度が非常に遅くなるのに比べて赤外線乾燥の方はその遅くなりかたが少なく言葉をかへれば乾燥が早いと云ふ事になる。

乾燥速度が遅くなつていく事は，すなはち魚肉内部の水分拡散速度が乾燥の進むにつれて遅くなり，水分が表面に移動しにくくなるのであるが，赤外線乾燥の場合にこの水分拡散速度が熱風乾燥より早いと云ふ事は，副射熱により肉の内部が加熱される事の效果であつて，蒸発面の温度と比較して魚肉内部の温度が高いほど拡散速度が早く，従つて乾燥速度を早める結果となつているのではないかと考へられる。

魚肉の様なはじめから減率乾燥第二段をとる試料の乾燥にはこの様に副射熱による乾燥が有効な手段であつて，尚この現象は乾燥温度が高いほど効果的に現はれて来ている。乾燥温度が低く，30°C内外では熱風乾燥と赤外線乾燥の差があまりないが，内外の温度差についても両者が大体似ている事でもうなづける。

参照文献

1) 新田,杉本,中井：日水産 16. 440. 1951.
2) 内田,龜井,八田：化学工学 488頁.

Fig. 5. The drying curve of the infra-red ray and the heated air.
——T he inra-rad ray drying of Hidachi lamp: distances are A. 10 cm , B. 15 cm., C. 20 cm,, D. 30 cm. E. 40 cm.,
……The heated air drying.
Temperature areF.60°C. G.,50°C,, H.40°C, I.30°C.

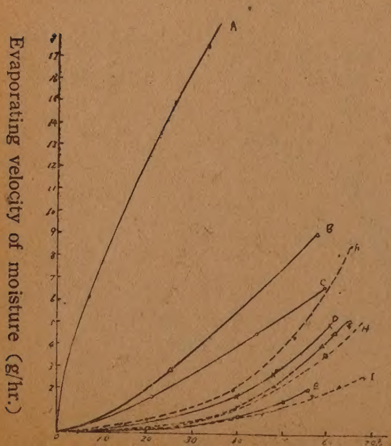
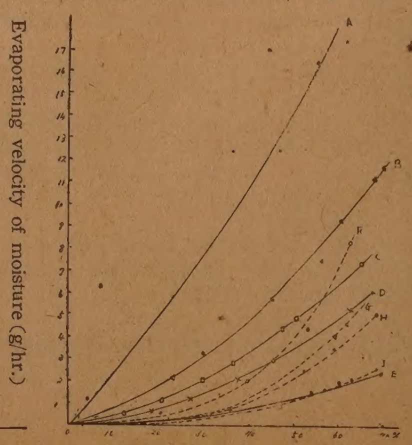


Fig. 6. The drying curve of the infra-red ray and the heated air.
——The infra-red ray drying of Shimazu lamp. distances are A. 10 cm,, B. 15 cm,, C. 20 cm,, D. 30 cm,, E. 40 cm.,
……The heated air drying.
Temperature are F.80°C.,G.50°C, H.40°C.,I.30°C.,



昭和二十六年一月二十日　印刷
昭和二十六年一月二十五日　発行

第十七卷 第六號

本號定價100圓
(送料別)

編集兼発行者　須藤俊造
東京都中央区月島三号地東海区水產研究所內

発行所　日本水產學會
東京都中央区月島三号地東海区水產研究所內

振替口座 東京59529番

印刷者　金山金次郎
東京都中央区新川一ノ一

印刷所　金山印刷株式會社
東京都中央区新川一ノ一
電話京橋(56)1585

発賣所　大日本水產會
東京都中央区月島3号地
東海区水產研究所內